

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342363

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/10
C08K 5/098
C08K 5/20

(21)Application number : 2000-165828

(71)Applicant : NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

(72)Inventor : OKADA TAKAYUKI
NAKAMURA HIROMASA
TABUCHI HITOSHI
MORI KIYOMI

(54) MOISTURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified silicone moisture-curable composition which has a high curing rate and uses a catalyst system having a low toxicity.

SOLUTION: The moisture-curable composition contains a mixed catalyst comprising from 0.1 to 10 pts.wt. bismuth compound (B) and a reaction product obtained by allowing, based on 1 mol bismuth compound (B), from 1 to 7 mol, calculated as the molar number of carboxyl groups, compound (C) having at least one carboxyl group to react with from 0.6 to 3.5 mol, calculated as the molar number of amino groups, compound (D) having at least one amino group as a curing catalyst against 100 pts.wt. silyl group-containing organic polymer (A) having at least one hydrolyzable group-bound silicon atom per molecule at the molecular terminal or the side chain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3768072

[Date of registration] 10.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to the silyl radical content organic (polymer A) 100 weight section which has the silicon atom combined with the molecule end or the side chain with the hydrolysis nature machine in [at least one] 1 molecule as a curing catalyst -- a bismuth compound (B) 0.1 - 10 weight sections -- and It is based on the amount of one mol of a bismuth compound (B). A carboxyl group The compound (C) which it has at least one piece The moisture hardening setup-of-tooling product characterized by containing the mixed catalyst which consists 0.6-3.5 mols of a reactant which is made to react and is obtained based on the number of mols of the amino group in the compound (D) which has 1-7 mols and at least one amino group based on the number of mols of a carboxyl group.

[Claim 2] A bismuth compound (B) is a general formula (1).

$\text{Bi}(\text{OCOR})_3$ (1)

It is the moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 which is bismuth carboxylate expressed with (the inside of a formula and R1 are the hydrocarbon groups of carbon numbers 1-17).

[Claim 3] The moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2 whose bismuth compound (B) is bismuth tris (2-ethylhexanoate) or bismuth tris (neo decanoate).

[Claim 4] The moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 3 whose compound (C) which has at least one carboxyl group is the shape of a straight chain and branched-chain aliphatic carboxylic acid of the saturation of carbon numbers 2-18, or partial saturation.

[Claim 5] The moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 4 whose compound (D) which has at least one amino group is primary amine.

[Claim 6] A mixed catalyst is based on a bismuth compound (B) at the amount of one mol of a bismuth compound (B). The reactant which 1-3 mols are made to react and is obtained [mols] based on the number of mols of the amino group in the compound (D) which has 2-5 mols and at least one amino group for the compound (C) which has at least one carboxyl group based on the number of mols of a carboxyl group is blended. The becoming moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 5.

[Translation done.]

[JP,2001-342363,A]

DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The cure rate of this invention is quick and it relates to the moisture hardening setup-of-tooling product which uses few toxic catalyst systems.

[0002]

[Description of the Prior Art] As moisture hardenability rubber, silicone rubber, polyurethane rubber, polysulfide rubber, etc. are known from the former.

[0003] However, silicone system rubber has a problem in respect of the possibility of the contamination to a perimeter, and the paintwork to a front face, and urethane system rubber has a problem in respect of storage stability, weatherability, fizz-proof, discoloration, etc. Furthermore, there is a problem in respect of hardenability and the possibility of the contamination to a perimeter also about polysulfide system rubber.

[0004] Conversion silicone system rubber is used as a 1 liquid setup-of-tooling product which hardens quickly and changes to the rubberlike substance, if it is the polymer which has the hydrolysis nature silicon functional group which uses a polyether etc. as a principal chain, and

for which a bridge can be constructed, and it exposes to moisture using a curing catalyst, although it is stability under seal for a long period of time (JP,62-35421,B, JP,61-141761,A, JP,1-58219,A). As for this polymer, compared with a polyurethane system, storage stability, weatherability, fizz-proof, and allochroic are good, compared with a polysulfide system, it excels in hardenability, and there is little stain resistance to a perimeter and it does not have toxicity. Moreover, there is little stain resistance to a perimeter compared with the usual silicone system, and the paintwork to a front face is good. As a curing catalyst of the polymer which has this hydrolysis nature silicon functional group, although the titanate compound, the tin carboxylate compound, the lead carboxylate compound, etc. are known, the cure rate of a titanium compound is not enough, and since the load to an environment is large, on the occasion of use, sufficient cautions are needed [as for organic lead compounds and an organic tin compound]. As a hardening setup-of-tooling product which does not use the matter with **** of such environmental pollution, it is JP,8-41358,A news, and although using a bismuth compound with few problems of safety is proposed, it cannot be satisfied with the concomitant use catalyst of a carboxylic acid and an amine, and JP,5-39428,A news of a cure rate practical.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the trouble of said conventional technique, the cure rate of this invention is quick and it makes it a technical problem to offer the denaturation silicone system moisture hardening setup-of-tooling product which uses few toxic catalyst systems.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Namely, invention concerning claim 1 receives a molecule end or a side chain at the silyl radical content organic (polymer A) 100 weight section which has the

silicon atom combined with the hydrolysis nature machine in [at least one] 1 molecule. as a curing catalyst -- a bismuth compound (B) 0.1 - 10 weight sections -- and It is based on the amount of one mol of a bismuth compound (B). A carboxyl group The compound (C) which it has at least one piece It is related with the moisture hardening setup-of-tooling product characterized by containing the mixed catalyst which consists 0.6-3.5 mols of a reactant which is made to react and is obtained based on the number of mols of the amino group in the compound (D) which has 1-7 mols and at least one amino group based on the number of mols of a carboxyl group.

[0007] For invention concerning claim 2, a bismuth compound (B) is a general formula (1).



It is related with the moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 which is bismuth carboxylate expressed with (the inside of a formula and R1 are the hydrocarbon groups of carbon numbers 1-17).

[0008] Invention concerning claim 3 relates to the moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 or 2 whose bismuth compound (B) is bismuth tris (2-ethylhexanoate) or bismuth tris (neo decanoate).

[0009] Invention concerning claim 4 relates to the moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 3 whose compound (C) which has at least one carboxyl group is the shape of a straight chain and branched-chain aliphatic carboxylic acid of the saturation of carbon numbers 2-18, or partial saturation.

[0010] Invention concerning claim 5 relates to the moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 4 whose compound (D) which has at least one amino group is primary amine.

[0011] As for invention concerning claim 6, a mixed catalyst is based on a bismuth compound (B) at the amount of one mol of a bismuth compound (B). The reactant which 1-3 mols are made to react and is obtained [mols] based on the number of mols of the amino group in the compound (D) which has 2-5 mols and at least one amino group for the compound (C) which has at least one carboxyl group based on the number of mols of a carboxyl group is blended. It is related with the becoming moisture hardening setup-of-tooling product according to claim 1 to 5.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The organic polymer (A) used for this invention is a silyl radical content organic polymer which has the silicon atom (it may be hereafter called the silicon radical combined with the hydrolysis nature machine) combined with the molecule end or the side chain with the hydrolysis nature machine in [at least one] 1 molecule, and an alkylene oxide polymer thru/or a polyether, an ether ester block copolymer, etc. are raised as the principal chain. Moreover, the polymer of an ethylene nature unsaturated compound and diene series etc. is raised.

[0013] As said alkylene oxide polymer thru/or a polyether, what has repeat units, such as $n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ $(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})$ $n(\text{CHC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})$ $n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ n , is illustrated. n is two or more integers here.

[0014] Moreover, as a polymer of an ethylene nature unsaturated compound and diene series, homopolymers, such as ethylene, a propylene, acrylic ester, methacrylic ester, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, an isobutylenc, a butadienc, an isoprene, and a chloroprene, or two or more sorts of these copolymers are raised. More specifically, polybutadiene, a styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, an ethylene-butadiene copolymer, ethylene propylene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer,

polyisoprene, a styrene-isoprene copolymer, an isobutylene-isoprene copolymer, polychloroprene, a styrene-chloroprene copolymer, an acrylonitrile-chloroprene copolymer, a polyisobutylene, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, etc. are raised.

[0015] The silicon radical combined with the hydrolysis nature machine is a radical which causes a condensation reaction by using a catalyst etc. if needed under existence of moisture and a cross linking agent. Specifically, a halogenation silyl radical, an alkoxy silyl radical, an alkenyl oxysilyl radical, an acyloxy silyl radical, an amino silyl radical, an amino oxysilyl radical, an oxime silyl radical, an amide silyl radical, etc. are raised. Here, the number of these hydrolysis nature machines combined with one silicon atom is chosen from the range of 1-3. Moreover, the number of the hydrolysis nature machines combined with one silicon atom may be one, and that of them may be [two or more]. Furthermore, the hydrolysis nature machine and the unhydrolyzing nature machine may combine with one silicon atom. As a silicon radical combined with the hydrolysis nature machine, handling is an easy point, and especially an alkoxy silyl radical (a mono-alkoxy silyl radical, a dialkoxy silyl radical, and a thoria RUKOKISHI silyl radical are included) is desirable. Even if the silicon radical combined with the hydrolysis nature machine exists in the end of a polymer molecule, it may exist in the side chain. Although there should just be few one silicon radicals combined with the hydrolysis nature machine even if there are per molecule of a polymer, it is desirable that it averages per molecule from the point of a cure rate and hardened material nature, and there are 1.5 or more pieces. An approach well-known as an approach of combining with said principal chain polymer the silicon radical combined with the hydrolysis nature machine is employable.

[0016] Although the molecular weight of the organic polymer (A) used by this invention does not have especially constraint, the thing of a macromolecule is hyperviscosity, and since it

becomes difficult [a use top] when it considers as a hardening setup-of-tooling product, 30000 or less are too desirable [a thing] as number average molecular weight. Although such an organic polymer can be manufactured by the well-known approach, commercial items, such as the KANEKA MS polymer by Kaneka Co., Ltd., may be used for it.

[0017] one sort of bis-MASUTORI carboxylate expressed with said general formula (1) as a bismuth compound (B) used for this invention -- or two or more sorts are used preferably. In a general formula (1), the shape of a straight chain and the branched-chain aliphatic carboxylic acid of saturation, such as an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, an isobutyric acid, pentanoic acid, a hexanoic acid, pentanoic acid, an octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, nonoic acid, a decanoic acid, a neo decanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$), a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearic acid, and oleic acid, or partial saturation is raised as a carboxylic acid of the carbon numbers 2-18 which give the carboxyl group shown by OCOR1. If the bis-MASUTORI carboxylate expressed with a general formula (1) is illustrated concretely, bismuth triacetate, bismuth tripropionate, bis-MASUTORI heptanoate, bis-mast RIOKUNOETO, bismuth tris (2-ethylhexanoate), bismuth tris (neo decanoate), bismuth trilaurate, a bismuth trio rate, bismuth tristearate, etc. will be raised. Bismuth tris (2-ethylhexanoate) and bismuth tris (neo decanoate) are [among these] desirable. Such a compound can be manufactured by the well-known approach.

[0018] the compound (C) which has at least one carboxyl group -- (as a following and carboxyl group content compound (it is called C)) -- one sort of the shape of a straight chain of the saturation of carbon numbers 2-18, or partial saturation, and branched-chain aliphatic carboxylic acid -- or two or more sorts are used preferably. If it illustrates concretely, saturation, partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, etc., such as partial saturation aliphatic

carboxylic acid, such as saturation aliphatic carboxylic acid, such as an acetic acid, a propionic acid, a hexanoic acid, an octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, a neo decanoic acid, a lauric acid, and stearic acid, oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, and an arachidonic acid, a fumaric acid, and a maleic acid, will be raised. The saturation aliphatic carboxylic acid of the carbon numbers 8-12 of an octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, a neo decanoic acid, a lauric acid, etc. is desirable, and 2-ethylhexanoic acid and especially a neo decanoic acid are [among these] desirable.

[0019] As ***** (D) which has at least one amino group, and (calling it hereafter amino-group content compound (D)), primary amine is used preferably. When it illustrates concretely, as primary amine Monomethylamine, ethylamine, Propylamine, isopropylamine, an isopropyl alcohol amine, A butylamine, 1-ethyl butylamine, an isobutyl amine, pentylamine, To neo, a PUCHIRU amine, an octyl amine, a NEODE sill amine, a lauryl amine, Monoethanolamine, diethylamino propylamine, an oleyl amine, Cyclohexylamine, benzylamine, guanidine, 2-ethylhexylamine, Aliphatic series primary amine, such as triethylenetetramine, an aniline, a nitroaniline, Aromatic series primary amine, such as a phenylenediamine, a toluidine, a toluyl amine, xylene diamine, 2, 3-xylidine, an anisidine, a phenetidine, a benzidine, benzylamine, and a naphthylamine, is raised. An octyl amine, a NEODE sill amine, a lauryl amine, 2-ethylhexylamine, and benzylamine are [among these] desirable, and a lauryl amine and especially 2-ethylhexylamine are desirable.

[0020] Before adding to a silyl radical content organic polymer (A), it is necessary to make a carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D) react mutually enough in advance in the hardening setup-of-tooling product of this invention. It may mix at once, a carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D) may be made to react, and an amino-group content compound (D) may be made to add and react to a

carboxyl group content compound (C), and a carboxyl group content compound (C) may be made to add and react to an amino-group content compound (D) at this time. A reaction is performed usually stirring both mixed liquor (it heating, and being made liquefied or a meltable solvent being added, when mixture is not liquefied) under un-existing [of a solvent]. A reaction must be completely performed until heat of reaction stops occurring.

[0021] The mixed catalyst used for this invention may add and prepare a bismuth compound (B) to the reactant of the above-mentioned carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D). Moreover, an amino-group content compound (D) is added into the mixture of a bismuth compound (B) and a carboxyl group content compound (C), and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D) may be made to react, and you may prepare. Moreover, a carboxyl group content compound (C) is added into the mixture of a bismuth compound (B) and an amino-group content compound (D), and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D) may be made to react, and you may prepare. Furthermore, a bismuth compound (B), a carboxyl group content compound (C), and an amino-group content compound (D) are added at a time, and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl group content compound (C) and an amino-group content compound (D) may be made to react, and you may prepare.

[0022] In the hardening setup-of-tooling product of this invention, the content of a bismuth compound (B) has desirable 0.1 - 10 weight section to the silyl radical content organic (polymer A) 100 weight section. When said under range of hardenability ability is [the amount of a bismuth compound (B)] inadequate and it exceeds said range on the other hand, physical properties, such as recovery of the hardened material after hardening and weatherability, may

worsen. Moreover, the content of a carboxyl group content compound (C) It is based on the number of mols of a carboxyl group to the amount of one mol of a bismuth compound (B). 3-4-mol 2-5 mols are three mols most preferably especially preferably more preferably [1-7 mols are desirable and]. The content of an amino-group content compound (D) 2-3-mol 1-3 mols are two mols most preferably especially preferably more preferably [0.6-3.5 mols are desirable to the amount of one mol of a bismuth compound (B), and]. If said under range of hardenability ability is [the content of a carboxyl group content compound (C)] inadequate and it exceeds said range on the other hand, the fall of hardenability ability will be seen. If said under range of hardenability ability is [the content of an amino-group content compound (C)] inadequate and it exceeds said range on the other hand, the fall of hardenability ability will be seen.

[0023] In order to promote hardening and to improve adhesion to a base material, well-known various amino-group permutation alkoxysilane compounds or the condensate of those can be used for the moisture hardenability constituent of this invention, and, specifically, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine, delta-amino butyl (methyl) diethoxysilane, N, and N'-bis(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine, these partial hydrolysates, etc. are raised to it.

[0024] Moreover, the additive usually further added by hardenability constituents, such as a bulking agent, a coloring agent, a plasticizer, a hardening accelerator, a concrete retarder, a dripping inhibitor, an antioxidant, and a solvent, may be added to the moisture hardenability constituent of this invention. For example, specifically as a bulking agent, a calcium carbonate, a kaolin, talc, fumed silica, a sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, a water silicic acid, clay, baking clay, glass, a bentonite, organic bentonite, milt balun, a glass fiber, asbestos, a glass filament, a grinding quartz, the diatom earth, an aluminum silicate, an aluminum hydroxide,

a zinc oxide, magnesium oxide, a titanium dioxide, etc. are raised. Specifically as a coloring agent, ferrous oxide, carbon black, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, etc. are used. Specifically as a plasticizer, epoxy plasticizers, such as phosphoric ester, such as glycol ester, such as aliphatic series carboxylate, such as phthalic ester, such as dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, and butylbenzyl phthalate, dioctyl adipate, succinic-acid dioctyl, succinic-acid diisodecyl, sebacic-acid diisodecyl, and butyl oleate, and pentaerythritol ester, trioctyl phosphate, and tricresyl phosphate, epoxidized soybean oil, and epoxy stearic acid benzyl, chlorinated paraffin, etc. are used. Specifically as a dripping inhibitor, hydrogenation castor oil, a silicic acid anhydride, organic bentonite, a colloid silica, etc. are used. Moreover, as other additives, adhesion grant agents, such as phenol resin and an epoxy resin, an ultraviolet ray absorbent, radical chain inhibitor, a peroxide decomposition agent, various kinds of antioxidants, etc. are used.

[0025]

[Example] although this invention is concretely explained based on an example below, the range of this invention does not have 4s ** limited by this

[0026] In 200ml eggplant mold flask furnished with example of manufacture 1 nitrogen installation tubing, 43.3g [of 2-ethylhexanoic acid] (0.3 mols) and lauryl amine 37.0g (0.2 mols) and bismuth tris (2-ethylhexanoate) 63.9g (0.1 mols) were measured, and it fully mixed with the magnetic stirrer in it. Generation of heat was subsided, stirring was continued until the internal temperature became near the room temperature, and the liquid of yellow transparence was obtained.

[0027] After measuring 43.3g [of 2-ethylhexanoic acid] (0.3 mols), and bismuth tris (2-ethylhexanoate) 63.9g (0.1 mols) in 200ml eggplant mold flask furnished with example of

manufacture 2 nitrogen installation tubing and fully mixing with a magnetic stirrer in it, lauryl amine 37.0g (0.2 mols) was added and agitated. Generation of heat was subsided, stirring was continued until the internal temperature became near the room temperature, and the liquid of yellow transperance was obtained.

[0028] After measuring lauryl amine 37.0g (0.2 mols) and bismuth tris (2-ethylhexanoate) 63.9g (0.1 mols) in 200ml eggplant mold flask furnished with example of manufacture 3 nitrogen installation tubing and fully mixing with a magnetic stirrer in it, 43.3g (0.3 mols) of 2-ethylhexanoic acid was added and agitated. Generation of heat was subsided, stirring was continued until the internal temperature became near the room temperature, and the liquid of yellow transperance was obtained.

[0029] Mix, a bismuth compound (B), a carboxyl group content compound (C), (2-ethylhexanoic acid and a neo decanoic acid), an amino-group content compound (D), and (a lauryl amine and 2-ethylhexylamine) were made to react by the mole ratio shown in Table 1 like the example 4 of manufacture - the example 1 of 20 manufactures, and the mixed catalyst was prepared.

[0030] To the example 1 - 12 silyl radical content organic polymer (MS polymer S303 by Kaneka Co., Ltd.) 100 weight section, it was shown in Table 2, and amount (weight section) addition was carried out, the mixed catalyst obtained in the examples 1-12 of manufacture was kneaded, and the hardening setup-of-tooling product was prepared.

[0031] To the example 1 of comparison - 8 silyl radical content organic polymer (MS polymer S303 by Kaneka Co., Ltd.) 100 weight section, it was shown in Table 3, and amount (weight section) addition was carried out, the mixed catalyst obtained in the examples 13-20 of manufacture was kneaded, and the hardening setup-of-tooling product was prepared.

[0032] About the obtained hardening setup-of-tooling product, the snap time (time amount until

it half-gels and a fluidity is lost), and the tuck free time (time amount until a surface tuck is lost) were measured. In addition, actuation from kneading to hardening was performed in the thermostatic chamber of the room temperature of 23 degrees C, and 60% of humidity RH. A result is shown in Tables 2 and 3.

[0033]

[Table 1]

[0034]

[Table 2]

[0035]

[Table 3]

[0036]

[Effect of the Invention] The moisture hardening setup-of-tooling product using the specific curing catalyst of this invention has a quick cure rate compared with the conventional constituent, and such a moisture hardening setup-of-tooling product is useful as a sealing agent, a coating agent, and elastic adhesives so that clearly from Tables 2 and 3.

[Translation done.]

[Table 1]

表 1

	触媒混合比(モル)				
	ビスマストリス(2-エチルヘキシルノエート) ¹⁾	ビスマストリス(ネオデカノエート) ²⁾	2-エチルヘキサン酸	ネオデカン酸	2-エチルヘキシルアミン
製造例1	1		3		2
製造例2	1		3		2
製造例3	1		3		2
製造例4	1		3		1
製造例5	1		3		3
製造例6		1		3	1
製造例7		1		3	2
製造例8		1		3	3
製造例9	1		3		2
製造例10		1	3		2
製造例11	1		2	1	3
製造例12	1		2	1	3
製造例13	1		3		0.5
製造例14	1		3		4
製造例15		1	3		0.5
製造例16		1	3		4
製造例17	1		3		
製造例18	1				1.15
製造例19		1			1.26
製造例20			3		2

1) 日東化成(株)製

2) COMICAL社製

[0034]

[Table 2]

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
混合触媒	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
触媒量(g)	6.5	6.5	6.5	5.7	7.3	6.9	6.8	7.7	5.4	6.8	7.3	7.3
スナッグタイム(min)	25	27	24	32	25	28	20	25	28	24	23	28
クックフリーズタイム(min)	170	175	170	165	175	180	165	170	175	170	175	180

[Table 3]

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
混合触媒	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20
触媒量(g)	5.3	8.0	5.5	8.5	5.0	4.0	4.0	3.5
スナッチタイム(min)	73	90	61	40	24h以上	55	50	660
クックフリータイム(min)	300	280	280	200	24h以上	230	220	1440

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342363

(P2001-342363A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ナメコト* (参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
5/20		5/20	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-165828(P2000-165828)	(71) 出願人	00022/342 日東化成株式会社 大阪府大阪市東淀川区西淀路 3 丁目17番14 号
(22) 出願日	平成12年6月2日(2000.6.2)	(72) 発明者	岡田 貴之 大阪府大阪市東淀川区西淀路 3 丁目17番14 号 日東化成株式会社内
		(72) 発明者	中村 博征 大阪府大阪市東淀川区西淀路 3 丁目17番14 号 日東化成株式会社内
		(74) 代理人	100068298 弁理士 朝日奈 崇太 (外1名)
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 湿気硬化型組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する変性シリコン系湿気硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機量合体(A)100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物(B)0.1~10重量部、および、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシル基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物(B)0.1~10重量部、および、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシ基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物。

【請求項2】 ビスマス化合物(B)が、一般式(1) $Bi(OCOR)^3$ (1)

(式中、R¹は炭素数1~17の炭化水素基である)で表わされるビスカルボン酸塩である請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項3】 ビスマス化合物(B)が、ビスマストリス(2-エチルヘキサノート)またはビスマストリス(ネオデカノート)である請求項1または2に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項4】 カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)が炭素数2~18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状脂肪族カルボン酸である請求項1~3のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

【請求項5】 アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)が第1級アミンである請求項1~4のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

【請求項6】 混合触媒が、ビスマス化合物(B)に、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシ基のモル数に基づいて2~5モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて1~3モルとを反応させて得られる反応物を配合してなる請求項1~5のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する湿気硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から湿気硬化性ゴムとしては、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ポリサルファイドゴム等が知られている。

【0003】しかし、シリコーンゴムは、周囲への汚染の可能性、表面への塩析性の点で問題があり、ウレタン系ゴムは、貯蔵安定性、耐腐性、耐発泡性、変色等の点で問題がある。さらに、ポリサルファイド系ゴムについても、硬化性、周囲への汚染の可能性の点で問題があ

る。

【0004】変成シリコーン系ゴムは、ポリエーテル等を主鎖とする架橋可能な加水分解性珪素官能基を有する重合体であり、硬化触媒を用いて密封下では長期安定であるが、湿気にとさらすと急速に硬化してゴム状物質に変わる1液型組成物として使用されている(特公開62-35421号公報、特開昭61-141761号公報、特開平1-58219号公報)。この重合体は、ポリウレタン系に比べ貯蔵安定性、耐腐性、耐発泡性、変色性が良好であり、ポリサルファイド系に比べ、硬化性に優れ、周囲への汚染性が少なく、毒性がない。また、通常のシリコーン系に比べ周囲への汚染性が少なく、表面への塩析性が良好である。この加水分解性珪素官能基を有する重合体の硬化触媒として、チタン酸エステル化合物、錫カルボン酸塩化合物、鉛カルボン酸塩化合物等が知られているが、チタン化合物は硬化速度が充分でなく、また有機鉛化合物、有機錫化合物は環境への負荷が大きいことから、使用に際しては充分な注意が必要になる。こうした環境汚染の恐れのある物質を使用しない硬化型組成物としては、特開平8-41358号報で、カルボン酸とアミンの併用触媒、また特開平5-39428号報では、安全性の問題の少ないビスマス化合物を使用することが提案されているが、硬化速度は実用的に満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑み、硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する変性シリコーン系湿気硬化型組成物を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る発明は、分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物(B)0.1~10重量部、および、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシ基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物に関する。

【0007】請求項2に係る発明は、ビスマス化合物(B)が、一般式(1)

$Bi(OCOR)^3$ (1)

(式中、R¹は炭素数1~17の炭化水素基である)で表わされるビスカルボン酸塩である請求項1に記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0008】請求項3に係る発明は、ビスマス化合物(B)が、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエ

ト)またはビスマストリス(ネオデカノエート)である請求項1または2に記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0009】請求項4に係る発明は、カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)が炭素数2〜18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状脂肪族カルボン酸である請求項1〜3のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

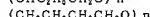
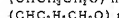
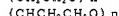
【0010】請求項5に係る発明は、アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)が第1級アミンである請求項1〜4のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0011】請求項6に係る発明は、混合触媒が、ビスマス化合物(B)に、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシ基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシ基のモル数に基づいて2〜5モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて1〜3モルとを反応させて得られる反応物を配合してなる請求項1〜5のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる有機重合体(A)は、分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子(以下、加水分解性基と結合した珪素基という場合がある)を1分子中に少なくとも1個有するシリル基を含む有機重合体であり、その主鎖としては、アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテル、エーテル・エステルブロック重合体等があげられる。また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体等があげられる。

【0013】前記アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテルとしては、



等の繰り返し単位を有するものが例示される。ここでnは、2以上の整数である。

【0014】また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体としては、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の単独重合体またはこれらの2種以上の重合体等があげられる。より具体的には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、ポリイ

ソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等があげられる。

【0015】加水分解性基と結合した珪素基は、湿気や触媒の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基のことである。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等があげられる。ここで、1つの珪素原子に結合したこれら加水分解性基の数は1〜3の範囲から選択される。また1つの珪素原子に結合した加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに加水分解性基と非加水分解性基が1つの珪素原子に結合していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基としては、取り扱いが容易である点で、とくにアルコキシシリル基(モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む)が好ましい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。加水分解性基と結合した珪素基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

【0016】本発明に用いる有機重合体(A)の分子量は、とくに制約はないが、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化型組成物とした場合使用上困難となるから、数平均分子量として3000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、触媒化学工業(株)製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

【0017】本発明に用いるビスマス化合物(B)としては、前記一般式(1)で表わされるビスマストリカルボキシレート(1)または2種以上が好ましく使用される。一般式(1)において、OCOR1で示されるカルボキシ基を有する炭素数2〜18のカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、ネオデカノ酸(CH₃(CH₂)₈C(CH₃)₂COOH)、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族カルボン酸があげられる。一般式(1)で表わされるビスマストリカルボキシレートを具体的に例示すると、ビスマストリアセテート、ビスマストリアロビオネート、ビスマストリアヘパノエート、ビスマストリオノエート、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)、ビスマストリウレート、ビスマストリオレート、ビスマストリステレート等があげられる。これらのうち、ビスマストリス

(2-エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)が好ましい。このような化合物は、公知の方法によって製造することができる。

【0018】カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C) (以下、カルボキシル基含有化合物(C)という)としては、炭素数2〜18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族カルボン酸の1種または2種以上が好ましく使用される。具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、ヘキサノ酸、オクタン酸、2-エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸、フマル酸、マレイン酸等の飽和および不飽和脂肪族ジカルボン酸等があげられる。これらのうち、オクタン酸、2-エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸、ラウリン酸等の炭素数8〜12の飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、2-エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸がとくに好ましい。

【0019】アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D) (以下、アミノ基含有化合物(D)という)としては、第1級アミンが好ましく使用される。第1級アミンとしては、具体的に例示すると、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、イソプロピルアルコールアミン、ブチルアミン、1-エチルブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、ネオヘプチルアミン、オクタールアミン、ネオデシルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、グアニジン、2-エチルヘキシルアミン、トリエチレントラミン等の脂肪族第1級アミン、アニリン、ニトロアニリン、フェニレンジアミン、トルイジン、トルイルアミン、キシレンジアミン、2,3-キシルジン、アニジン、フェネチジン、ベンジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン等の芳香族第1級アミンがあげられる。これらのうちオクタールアミン、ネオデシルアミン、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ベンジルアミンが好ましく、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミンがとくに好ましい。

【0020】本発明の硬化性組成物においては、シリル基含有有機重合体(A)に添加する前に、カルボキシル基含有化合物(C)およびアミノ基含有化合物(D)を事前に相互に充分反応させておく必要がある。このとき、カルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を一度に混合して反応させてもよく、カルボキシル基含有化合物(C)にアミノ基含有化合物(D)を添加して反応させてもよく、またアミノ基含有化合物(D)にカルボキシル基含有化合物(C)を添加して反応させてもよい。反応は、通常溶剤の存在下に両者の混合液(混合物が液状でない場合は加熱して液状にするか、もしくは可溶性溶媒を添加する)を攪拌しながら行

なう。反応は反応熱が発生しなくなるまで完全に行なわれなければならない。

【0021】本発明に用いる混合触媒は、上記カルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)の反応物にビスマス化合物(B)を添加して調整してもよい。また、ビスマス化合物(B)とカルボキシル基含有化合物(C)の混合物にアミノ基含有化合物(D)を添加して、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調整してもよい。また、ビスマス化合物(B)とアミノ基含有化合物(D)の混合物にカルボキシル基含有化合物(C)を添加して、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調整してもよい。さらに、ビスマス化合物(B)とカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を1度に加えて、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調整してもよい。

【0022】本発明の硬化性組成物においては、ビスマス化合物(B)の含有量は、シリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、0.1〜10重量部が好ましい。ビスマス化合物(B)の量が前記範囲未満では、硬化性能が不十分であり、一方前記範囲を超えると、硬化後の硬化物の復元率、耐水性等の物性が悪くなることがある。また、カルボキシル基含有化合物(C)の含有量は、ビスマス化合物(B)の量1モルに対して、カルボキシル基のモル数に基づいて、1〜7モルが好ましく、より好ましくは2〜5モル、とくに好ましくは3〜4モル、最も好ましくは3モルであり、アミノ基含有化合物(D)の含有量は、ビスマス化合物(B)の量1モルに対して、0.6〜3.5モルが好ましく、より好ましくは1〜3モル、とくに好ましくは2〜3モル、最も好ましくは2モルである。カルボキシル基含有化合物(C)の含有量が前記範囲未満では、硬化性能が不十分であり、一方前記範囲を超えると、硬化性能の低下がみられる。アミノ基含有化合物(C)の含有量が前記範囲未満では、硬化性能が不十分であり、一方前記範囲を超えると、硬化性能の低下がみられる。

【0023】本発明の湿気硬化性組成物には、硬化を促進し基材への密着性を良くするため、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することができ、具体的には、テトラアミノプロピルトリメトキシシラン、テトラアミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-アミノプロピル(メチル)ジエトキシシラン、N,N'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンおよびこれら部分加成分解物等があげられる。

【0024】また本発明の湿気硬化性組成物には、さら

に充填剤、着色剤、可塑剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等の硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。例えば充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレーム、焼成クレーム、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスバレーン、ガラス繊維、石棉、ガラスフィラメント、粉砕石英、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等があげられる。着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が使用される。可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用される。タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ベントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。また他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付着剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化水素分解剤、各種の老化防止剤等が使用される。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定されるものではない。

【0026】製造例1

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)、およびビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した。発熱がおさまり、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

【0027】製造例2

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、

2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した後、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)を加え、攪拌した。発熱がおさまり、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

【0028】製造例3

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した後、2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)を加え、攪拌した。発熱がおさまり、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

【0029】製造例4~20

製造例1と同様にして表1に示されるモル比でビスマス化合物(B)、カルボキシル基含有化合物(C)(2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸)、アミノ基含有化合物(D)(ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミン)を混合し反応させて、混合触媒を調製した。

【0030】実施例1~12

シリル基含有有機重合体(触媒化学工業(株)製MSポリマーS303)100重量部に対して、製造例1~12で得られた混合触媒を表2に示される量(重量部)添加し、混練して硬化型組成物を調製した。

【0031】比較例1~8

シリル基含有有機重合体(触媒化学工業(株)製MSポリマーS303)100重量部に対して、製造例13~20で得られた混合触媒を表3に示される量(重量部)添加し、混練して硬化型組成物を調製した。

【0032】得られた硬化型組成物について、スナックタイム(半ゲル化し流動性のなくなるまでの時間)およびタックフリータイム(表面タックのなくなるまでの時間)を測定した。なお混練から硬化までの操作は、室温23℃、湿度60%RHの恒温室内で行なった。結果を表2、3に示す。

【0033】

【表1】

表 1

	触媒割合(モル)					
	ビスマス(2-エチルヘキノエー) ¹⁾	ビスマス(3-メチルヘキノエー) ²⁾	2-エチルヘキノエー	メチルヘキノエー	アリルヘキノエー	2-エチルヘキノエー
製造例1	1		3		2	
製造例2	1		3			
製造例3	1		3		2	
製造例4	1		3		1	
製造例5	1		3		1	
製造例6		1		3	1	
製造例7		1		3	2	
製造例8		1		3	3	
製造例9	1		3			2
製造例10		1	3			
製造例11	1		3	1	3	
製造例12	1		2	1		3
製造例13	1		3		0.5	
製造例14	1		3		4	
製造例15		1	3		0.5	
製造例16		1	3		4	
製造例17	1		3			
製造例18	1				1.15	
製造例19		1			1.25	
製造例20			3		2	

1) 日東化成(株)製
2) COMICAL社製

【0034】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
混合触媒	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
触媒量(部)	6.5	6.5	6.5	5.7	7.3	5.9	6.8	7.7	6.4	6.8	7.3	7.3
ストップタイム(min)	25	27	24	32	25	28	20	25	28	24	23	28
スタートタイム(min)	170	175	170	185	175	180	160	170	175	170	175	180

【0035】

【表3】

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
混合触媒	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20
触媒量(部)	5.3	8.0	5.5	8.5	5.0	4.0	4.0	3.5
ストップタイム(min)	73	60	61	40	24h以上	65	50	600
スタートタイム(min)	300	280	280	300	24h以上	230	220	1440

【0036】

【発明の効果】表2、3から明らかなように、本発明の特定の硬化触媒を用いた湿気硬化型組成物は、従来の組

成物に比べ硬化速度が速く、このような湿気硬化型組成物は、シーリング剤、コーティング剤、弾性接着剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田淵 均
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内

(72)発明者 毛利 喜代美
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14
号 日東化成株式会社内

!(7) 001-342363 (P2001-342363A)

Fチーム(参考) 4J002 AA031 BE201 BC051 BG031
BG101 BL011 BL021 CF101
CH051 EG046 EP017 EP027
FD010 FD020 FD200 GH00